

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-064028

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl.

H01B 1/06
C08G 18/48
C08L 75/08
H01M 6/18

(21)Application number : 06-203249

(71)Applicant : SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD
SONY CORP

(22)Date of filing : 29.08.1994

(72)Inventor : OSADA MANABU
AKASHI HIROYUKI
TAKEMORI SHINICHI
SEKAI KOUJI
OZAWA HITOSHI
NAKAJIMA KAORU
KARASHIMA SHUICHI

(54) GEL ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase gel strength, and also enhance an ion transmission rate by forming composition composed of specified water absorptive polyalkyleneoxide denatured material, and of non-organic oxide, irradiating electron beam on the composition, and letting the composition be impregnated with electrolyte and non-aqueous organic solvent thereafter.

CONSTITUTION: Let a compound of polyalkylene oxide whose weight average molecular weight is 1000 to 1000000, with polyol and isocyanate be reacted under a presence of catalyst in a tin system and/ or in an amine system to obtain polyalkylene oxide denatured material in such a way that a ratio of the sum of end hydroxyl groups and polyol hydroxyl groups to the number of the isocyanate groups of an isocyanate compound is 0.5 to 2.0. Hundred parts of the aforesaid denatured material by weight is blended with 0.1 to 20 parts of non-organic oxide by weight, which is less than 10 μ m in grain size, so as to be formed into a composition, electron beam of 5 to 500KGy is irradiated on the aforesaid composition thereafter, the composition is then impregnated with organic solvent in a non-aqueous system whose non-organic electrolyte concentration is 10⁻³ to 3mol/l at a rate of 0.001l through 20g per 1g of polyalkylene oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-64028

(43)公開日 平成8年(1996)3月8日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 0 1 B 1/06 | | A | | |
| C 0 8 G 18/48 | NDZ | | | |
| C 0 8 L 75/08 | NFY | | | |
| H 0 1 M 6/18 | | E | | |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-203249

(22)出願日 平成6年(1994)8月29日

(71)出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

(74)上記1名の代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(74)上記1名の代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(72)発明者 長田 学

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精

化株式会社第2研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゲル状電解質

(57)【要約】

【目的】 電池や電気化学デバイス材料用のゲル状電解質の提供。

【構成】 重量平均分子量が10000~100万のポリアルキレンオキシドと、ポリオールと、イソシアネート化合物とをアミン系および/またはスズ系触媒の存在下で反応させて得られる熱可塑性を有する吸水性ポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物を成型し、5~500KGyの電子線を照射した後に電解質および非水系有機溶剤を含浸させてなるゲル状電解質。

【効果】 加工性が良好で薄膜化が可能で非水電解質溶液を吸収した際も十分なゲル強度を有し、イオン伝導率も良好なゲル状電解質が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が1000～100万のポリアルキレンオキシドと、ポリオールと、イソシアネート化合物とをアミン系および／またはスズ系触媒の存在下で反応させて得られる熱可塑性を有する吸水性ポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1～20重量部からなる組成物を成型し、5～500Kgの電子線を照射した後に電解質および非水系有機溶剤を含浸させてなるゲル状電解質。

【請求項2】 ポリアルキレンオキシドがポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、これらの混合物、およびこれらの共重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項3】 ポリオールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、および1,9-ノナンジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項4】 イソシアネート化合物が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートおよび2,4-トリレンジイソシアネートからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項5】 アミン系触媒が、トリエチルアミン、トリエタノールアミンおよびトリエチレンジアミンからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項6】 スズ系触媒が、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズジラウレートおよびスタナスオクテートからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項7】 無機酸化物が疎水処理したシリカおよび／または酸化チタンである請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項8】 無機酸化物が親水性のシリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムよりなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項9】 電子線を酸素濃度15vol%以下で照射する請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項10】 電解質が、無機電解質である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項11】 非水系有機溶剤が、プロピレンカーボネートまたはγ-ブチロラクトンである請求項1記載のゲル状電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゲル状電解質に関する。さらに詳しくは一次電池、二次電池および電気化学デバイス用材料として好適なゲル状電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム電池や電気化学デバイスが活発に研究されている。特にリチウム電池は電圧が高い、電気容量が大きい、放電特性が平坦である、低温特性が良い、広い温度範囲で使用できる等の特徴を有しており、広範囲の用途に用いられている。これらのリチウム電池には、通常 LiClO_4 等の電解質を炭酸エステル等に溶解した非水電解質溶液が用いられている。

【0003】しかしながら、液体電解質は部品外部への液洩れ、電解質の溶出などが発生しやすいため長期信頼性に欠けていた。

【0004】また、近年リチウム電池の厚みが薄型化しており、両電極に挟まれたゲル状電解質の厚みが100 μm ～数100 μm 程度のものが要求されている。従って、折り曲げた際両電極が短絡しやすくなっている。これを防止するためゲル状電解質としては、ゲル強度の高いものが要求されている。

【0005】特開平1-112667号には、非水電解質溶液を固体化する方法としてポリエチレンオキシドにモノまたはポリイソシアネート化合物を反応させて得られるポリエチレンオキシド変性物に前記非水電解質溶液を吸収させて用いる方法が記載されている。しかしながら、この方法で得られるゲル状電解質は薄膜化した場合、ゲル強度に問題があり、長期信頼性に欠けていた。

【0006】そこで、本出願人は上記問題点を解決すべく研究した結果、ポリアルキレンオキシドとイソシアネート化合物を反応させて得られるポリアルキレンオキシド変性物と無機酸化物の組成物に非水電解質溶液を含浸させて得られるゲル状電解質がゲル強度も高く、イオン伝導率も良好なことを見出し、すでに特許出願した(特願平4-239418号)。しかし、この方法で得られたゲル状電解質も、さらに薄膜化する場合には成型が困難になったり、成型ができてその強度が充分でなかったりする欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、加工性が良く薄膜化が可能で非水電解質溶液を吸収した際にも十分なゲル強度を有し、かつイオン伝導率も良好なゲル状電解質を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリアルキレンオキシドと、ポリオールと、イソシアネート化合物とを反応させて得られる吸水性ポリアルキレンオキシド変性物と無機酸化物からなる組成物に電子線を照射することにより架橋度が上がり、その結果ゲル強度が高くなることを見出した。

【0009】さらに、架橋度が増し、結晶性も低下するためイオン伝導率も上がることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、重量平均分子量が1000～100万のポリアルキレンオキシドとポリオールと、イソシアネート化合物とをアミン系および／またはスズ系触媒の存在下で反応させて得られる熱可塑性を有する吸水性ポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1～20重量部からなる組成物を成型し、5～500KGyの電子線を照射した後に電解質および非水系有機溶剤を含浸させてなるゲル状電解質を提供するものである。

【0011】本発明で用いられるポリアルキレンオキシドは、重量平均分子量が1000～100万のポリアルキレンオキシドであり、その例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体およびポリブチレンオキシド等を挙げることができる。なかでも、重量平均分子量が2000～10万のポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドおよびエチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体等が好ましく用いられる。

【0012】重量平均分子量が1000未満の場合、得られるポリアルキレンオキシド変性物をフィルム成型する際の加工温度が高くなって、フィルム成型が困難となったり、該ポリアルキレンオキシド変性物に電子線を照射して得られるゲル状電解質は非水電解質溶液に対する吸収能が極端に低くなり、良好なイオン伝導率を示さない。一方、重量平均分子量が100万を超える場合には、得られるポリアルキレンオキシド変性物に電子線を照射しても、高い架橋密度とならないため、ゲル強度が弱くなってしまう。

【0013】本発明で用いられるポリオールとしては、同一分子内に水酸基(—OH)を2個以上有する有機化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、グリセリルモノアセテート、グリセリルモノブチレート、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ビスフェノールA、グリセリン等を挙げることができる。好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール等が用いられる。

【0014】上記したポリアルキレンオキシドとポリオールとを架橋するのに用いるイソシアネート化合物としては、同一分子内にイソシアネート基(—NCO)を1個または2個以上有する有機化合物、例えば、n-プロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、n-ヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ベンジルイソシアネー

ト、フェニルイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,8-ジメチルベンゾール-2,4-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、TDIの3量体、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリメチロールプロパンなどのポリオールにその活性水素の数に対応するモル数のジイソシアネートを反応して得られるウレタンイソシアネート化合物、ポリイソシアネートアダクト等を挙げることができる。好ましくは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)等が用いられる。

【0015】本発明におけるポリアルキレンオキシド、ポリオールおよびイソシアネート化合物の使用割合は、ポリアルキレンオキシドの末端水酸基とポリオールの有する水酸基の和とイソシアネート化合物の有するイソシアネート基の数の比(R値)(—NCO基/—OH基)が0.5～2.0となる範囲、好ましくは、0.8～1.8となる範囲から選択される。R値が0.5未満の時は、架橋密度が低くなり充分なゲル強度を有するポリアルキレンオキシド変性物が得られない。一方、R値が2.0を超えると、架橋密度が高くなるのみならず、得られたポリアルキレンオキシド変性物は成型する際の加工性が悪くなると共に非水電解質溶液に対する吸収能も極端に低くなるため好ましくない。

【0016】ポリアルキレンオキシドのモル数は、重量を平均分子量で除することにより求められる。

【0017】上記イソシアネート化合物の使用量は、イソシアネート化合物の種類および反応条件によっても異なるが、一般的にはポリアルキレンオキシド100重量部に対して、0.5～80重量部、好ましくは、1～50重量部の範囲である。0.5重量部より少ない量では、得られるポリアルキレンオキシド変性物の架橋密度が低くなって、電子線照射後も充分なゲル強度を有しないため好ましくない。一方、80重量部より多量に用いた場合、得られるポリアルキレンオキシド変性物を成型する際の加工温度が高くなり成型が困難になるため好ましくない。

【0018】本発明においては、上記ポリアルキレンオキシドとポリオールとをイソシアネート化合物と反応させる際、反応促進のために触媒としてアミン系化合物および／またはスズ系化合物を用いる。かかる触媒の存在下で反応させることにより、ビウレット結合やアロファネート結合といった架橋反応が進行し、得られるポリアルキレンオキシド変性物は水に不溶となり吸水性樹脂となる。

【0019】触媒として用いられるアミン系化合物としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレン

ジアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエレントリアミン、トリエチレンジアミン、N-メチル、N'-(2-ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリエタノールアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。好ましくは、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン等が用いられる。

【0020】スズ系化合物としては、スタナスオクトエート、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマーカプチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズマーカプチド等を挙げることができる。好ましくは、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズジラウレート、スタナスオクトエートが用いられる。

【0021】これら触媒として用いるアミン系化合物、スズ系化合物はそれぞれ単独で、または混合して用いてもよく、その添加量は反応条件によっても異なるが、ポリアルキレンオキシド100重量部に対して、0.01~1.0重量部、好ましくは0.01~0.5重量部である。0.01重量部より少ない場合、反応に時間がかかると同時に、電子線照射後に得られる材料のゲル強度が弱いためゲル状電解質として望ましくない。一方、1.0重量部より多い場合、架橋密度が高くなり、得られるポリアルキレンオキシド変性物の溶融粘度が高くなり加工性が悪くなるため望ましくない。

【0022】ポリアルキレンオキシド、ポリオールにイソシアネート化合物を反応させる方法としては、適当な溶媒を用い所定温度に加熱して溶液状態で反応させる方法が一般的であるが、分散状態で反応させたり、粉末状態で反応させたり、あるいは粉末または固体状態で反応物を均一に混合した後反応させることもできる。反応温度は通常50~150℃が適当である。

【0023】次に、吸水性ポリアルキレンオキシド変性物に添加して一緒に成型すべき無機酸化物としては、表面を疎水処理したシリカ、酸化チタン等を挙げることができる。

【0024】疎水処理したシリカとしては、例えば、表面をメチル基、オクチルシリル基、トリメチルシリル基、シリコーンオイルで覆ったアモルファスシリカ(例えばアエロジルR805、R812、R202等：日本アエロジル社製)が挙げられる。

【0025】また、疎水処理したチタンとしては、例えば表面をラウリル酸アルミニウムで処理したルチル型酸化チタン(例えばMT-100S等：テイカ株式会社)が挙げられる。

【0026】その他に、表面処理を施していない親水性のシリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムも、本発明における無機酸化物として用いることができる。

【0027】表面が親水性の無機酸化物を使用した場合には、表面の水酸基とイソシアネート化合物との架橋も生じるためゲル強度がより高くなり、好ましい場合が多い。

【0028】これらの無機酸化物の粒径は、均一分散性の点から通常100μm以下、好ましくは80μm以下の微細なものが好ましい。

【0029】該無機酸化物のポリアルキレンオキシド変性物への添加方法は、ポリアルキレンオキシド変性物の製造時、すなわち、上記のポリアルキレンオキシドと、ポリオールと、イソシアネート化合物との反応時に添加するか、または、該反応によりポリアルキレンオキシド変性物を製造した後に溶融混合する方法などいずれの方法でも良い。

【0030】これら無機酸化物の添加量は、用いるポリアルキレンオキシド変性物100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは、0.5~10重量部である。0.1重量部未満では充分なイオン伝導率向上の効果が得られない。また20重量部を超えて添加しても添加量に見あった効果が得られないだけでなく、得られるポリアルキレンオキシド変性物との組成物の成型加工性が低下するため好ましくない。

【0031】かくして得られるポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物は、それ自体溶媒に可溶であり、シート、フィルム状に成型するに際し、優れた加工性を示す。

【0032】ポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物が可溶な溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、セロソルブ、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、トリエタノールアミン等の含窒素有機溶媒、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類およびこれらの混合物が挙げられる。

【0033】前記組成物をシート化するには、熱プレス、押出成型機(Tダイ)やカレンダーロール等、通常使用されるものを用い、80~180℃に加熱して通常の0.5~5mmの厚さのシートが得られる。

【0034】また、フィルム化するには、熱プレスや押出成型機(インフレーションダイ)を用い、加熱溶融してフィルム化する。また、上記溶媒に溶解させ、キャストニングによりフィルムを得ることもできる。このようにして、厚みが5~500μmのフィルムが得られる。

【0035】本発明のゲル状電解質では、上記の方法で得られたフィルムやシートなどの成型物に電子線を照射し、これによりさらに架橋の程度を高める。

50 【0036】吸水性ポリアルキレンオキシド変性物10

0重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物は、それ自体では熱可塑性を有したり、溶媒に可溶性であるが、電子線照射後は熱可塑性がほとんどなくなったり、溶媒に不溶性となる。そのため、フィルムやシートへの成型は電子線照射前に行う。

【0037】電子線による照射は、照射量が5~500 KGy、好ましくは30~400 KGyさらに好ましくは60~300 KGyで行われる。照射量が5 KGy未満では、ゲル強度が充分とならない。また、照射量が500 KGyを超えると吸水性ポリアルキレンオキシド変性物の分解が優先して起こり、ゲル強度の低下をきたしてしまう。

【0038】電子線照射を行うには、材料雰囲気酸素濃度を15vol%以下、好ましくは10vol%以下にコントロールして行う。酸素濃度が15vol%より高濃度の場合には、電子線照射によって生成する酸素ラジカルにより、吸水性ポリアルキレンオキシド変性物の分解が優先して起こり、そのため、ゲル強度の低下を引き起こすため好ましくない。

【0039】本発明のゲル状電解質は、前記ポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物を成型し電子線照射した後、非水電解質溶液（無機電解質濃度、約 10^{-3} ~3モル/L）をポリアルキレンオキシド組成物1gに対し0.001~20g含浸させて得られる。なお、本明細書中では、非水電解質溶液とは、後記電解質および非水系溶剤よりなり、前者を後者に溶解したものをいう。

【0040】まず、電解質としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiBr 、 LiSCN 、 NaI 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3CO_2 、 NaBr 、 NaSCN 、 KSCN 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NI}$ 等を挙げることができる。

【0041】好ましくは、リチウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩等の無機電解質、さらに好ましくは、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 が用いられる。

【0042】また、非水系有機溶剤としては、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン、スルホラン、3-メチルスルホラン、tert-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム等を挙げることができる。好ましくは、プロピレンカーボネートもしくは γ -ブチロラクトンが用いられる。

【0043】かくして得られる本発明のゲル状電解質は、電池および他の電気化学デバイス用材料として優れ

ており、特にリチウム電池のゲル状電解質として好適に用いられる。

【0044】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】なお得られたポリアルキレンオキシド変性物のフィルム化および該フィルムのイオン伝導率の測定、ゲル強度の測定は、以下の方法に従って行った。

10 ①フィルム化

吸水性ポリアルキレンオキシド変性物と無機酸化物からなる組成物2gをテフロンシートで挟み、120℃、150 Kg/cm²のプレス条件下でプレスし、厚みが約50 μm のフィルムを成型した。

【0046】②電子線照射

①で得られたフィルムを窒素置換により所定の酸素濃度に調整したPET袋内に封入した。引き続き、以下の装置を用いて、5 KGy/1バスの条件で所定の照射量になるまでPET袋上より電子線照射を施した（移動照射）。電子ビーム発生装置（日新ハイボルトージ社製 NPS EPS-5）

加速電圧 5MV

ビーム電流 1.5mA

【0047】③イオン伝導率の測定

前記で得られたフィルムに、このフィルムの厚みが100 μm 程度になるように、1M- LiClO_4 （無水物）、1M- LiBF_4 （無水物）または1M- LiPF_6 （無水物）/プロピレンカーボネート溶液または γ -ブチロラクトン溶液に24時間浸漬し、含浸させ、このゲル状電解質のフィルムを直径0.5cmの円盤状に打ち抜いた。この両面を、リチウム電極で挟みセルを構成し、電気化学インピーダンス測定装置（北斗電工株式会社製 HZ-1AC）により、室温にて周波数0.05 Hz~100 KHzで交流インピーダンスを測定し、イオン伝導率を求めた。

【0048】④ゲル強度

前記で得られたフィルムに、このフィルムの厚みが100 μm 程度になるように、1M- LiClO_4 （無水物）または1M- LiBF_4 （無水物）/プロピレンカーボネート溶液または γ -ブチロラクトン溶液に24時間浸漬し、含浸させた後、フィルムの強度（dyn/cm²）をカードメータ・マックス（飯尾電機株式会社 ME-303）を用いて以下の条件で測定した。

荷重 100g

感圧軸 3mm ϕ

可動台速度 1インチ/7秒

【0049】実施例1~5

冷却器、窒素導入管、温度計および攪拌器を備えた1リットルの4ツロセパラブルフラスコに重量平均分子量20000のポリエチレンオキシド100g、トルエン5

50mlを仕込んだ後、水分除去のため蒸留により200mlのトルエンを留出させた。そこへ、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート3.1gと1,4-ブタンジオール0.72gとトリエチレンジアミン0.023gを添加し、110℃にて3時間反応を行った。その後、反応液にヘキサン175mlを添加し、室温まで冷却してポリマーを析出させた。このスラリーを濾過し、減圧乾燥して白色のポリエチレンオキシド変性物100gを得た。

【0050】このポリエチレンオキシド変性物100重量部に対して親水性シリカ（トクシールP 徳山曹達製）を0.5、1、3、6、10重量部になるように粉体混合した後に、120℃にて熔融混合して各組成物を得た。得られた各組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度5vol%にて照射量が100KGyとなるように電子線照射した。

【0051】その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄（無水物）／プロピレンカーボネート溶液を含浸させ上記測定方法に従ってイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0052】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄（無水物）／プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0053】実施例6

無機酸化物として疎水性シリカ（R-805 日本アエロジル製）を用い、添加量を1.0重量部にした以外は実施例1と同様にして得た組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度5vol%にて照射量が100KGyになるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄／プロピレンカーボネート溶液を含浸させ前記方法によりイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0054】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄（無水物）／プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0055】実施例7

無機酸化物として親水性チタン（MT-500B ティカ製）を用い、添加量を1.0重量部にした以外は実施例1と同様にして得た組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度5vol%にて照射量が100KGyになるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄（無水物）／プロピレンカーボネート溶液を含浸させ前記方法によりイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0056】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄（無水物）／プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0057】実施例8

重量平均分子量8500のポリエチレンオキシド100g、ポリオールとしてプロピレングリコール1.04

g、イソシアネート化合物としてトリレンジイソシアネート（TDI）4.5g、触媒としてトリエチルアミン0.2gを用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレンオキシド変性物100gを得た。

【0058】このポリエチレンオキシド変性物100重量部に対して親水性酸化亜鉛（FINEX-25 堺化学工業製）を3重量部になるように粉体混合した後に、120℃にて熔融混合して組成物を得た。得られた組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度10vol%にて照射量が150KGyとなるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄（無水物）／プロピレンカーボネート溶液を含浸させ上記測定方法に従ってイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0059】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄（無水物）／プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0060】実施例9

重量平均分子量10万のポリエチレンオキサイド100g、ポリオールとして1,9-ノナンジオール0.19g、イソシアネート化合物としてヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）0.48g、触媒としてスタナスオクトエート0.02gを用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレンオキシド変性物100gを得た。

【0061】このポリエチレンオキシド変性物100重量部に対して親水性酸化マグネシウム（和光化学工業）を1重量部になるように粉体混合した後に、120℃にて熔融混合して組成物を得た。得られた組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度5vol%にて照射量が100KGyとなるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄（無水物）／プロピレンカーボネート溶液を含浸させ上記測定方法に従ってイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0062】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄（無水物）／プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0063】実施例10

重量平均分子量11000のポリエチレンオキサイド80gと重量平均分子量4000のプロピレンオキシド20g、ポリオールとしてエチレングリコール0.76g、イソシアネート化合物として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）5.84g、触媒としてジブチルスズジラウレート0.04gを用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレンオキシド変性物100gを得た。

【0064】このポリエチレンオキシド変性物100重量部に対して親水性シリカ（ファインシールT32 徳山曹達製）を2重量部になるように粉体混合した後に、120℃にて熔融混合して組成物を得た。得られた組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度10vol%

にて照射量が150KGyとなるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液を含浸させ上記測定方法に従ってイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0065】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0066】実施例11

重量平均分子量5000のポリブチレンオキシド100g、ポリオールとして1,4-ブタンジオール2.16g、イソシアネート化合物として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) 10.5g、触媒としてトリエタノールアミン0.10gを用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレンオキシド変性物100gを得た。

【0067】このポリエチレンオキシド変性物100重量部に対して親水性の酸化チタン(MT-500B テイカ製)を4重量部になるように粉体混合した後に、120℃にて熔融混合して組成物を得た。得られた組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度3vol%にて照射量が200KGyとなるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液を含浸させ上記測定方法に従ってイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0068】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。 *

*【0069】実施例12

電解質溶液を1M-LiBF₄ (無水物) / γブチロラクトンにした以外は、すべて実施例2と同様にしてイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0070】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、1M-LiBF₄ (無水物) / γブチロラクトン溶液に可溶となり測定不能であった。

【0071】実施例13

電解質溶液を1M-LiPF₆ (無水物) / プロピレンカーボネートにした以外は、すべて実施例2と同様にしてイオン伝導率、ゲル強度を測定した。結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、1M-LiPF₆ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0072】比較例1

実施例1で得たポリエチレンオキシド変性物に無機酸化物を添加しない以外は実施例1と同様にフィルム化し、電子線照射した。結果を表2に示す。

【0073】比較例2

実施例1で得たポリエチレンオキシド組成物を、酸素濃度21vol%にて照射量が100KGyになるように電子線照射した。得られたフィルムは1M-LiClO₄ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液に可溶であった。結果を表2に示す。なお、以下の表1および2中、「電解質溶液」とは、非水電解質溶液をいう。

【0074】

【表1】

| 試料 種類 | ポリブチレンオキシド 分子重量 | イソシアネート 化合物 | 酸化チタン 触媒 | R値 NDO/OC | 無機酸化物 種類 | 無機酸化物 濃度 | 添加量 | 照射条件 線量 (%) | 電解質 種類 | 電解質 溶液 | フィルム厚(μm) 照射前 | フィルム厚(μm) 照射後 | イオン伝導率 mS/cm (室温) | ゲル強度 (×10 ⁴ dyn/cm ²) 照射前 | ゲル強度 (×10 ⁴ dyn/cm ²) 照射後 | |
|----------|--------------------|----------------|-------------|--------------|-------------|-------------|------------------------|----------------|-----------|-----------|------------------------------|------------------|----------------------|--|--|------|
| 1 | PEO | 2万 | MDI | 1.4 BDO | 0.95 | ○ | シリカ (触媒 トリ-AP) | 0.5 | 5.0 | 100 | 1M LiClO ₄ /PC | 40 | 90 | 5.0 | 溶解 | 18.4 |
| 2 | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ○ | ↓ | 1.0 | ↓ | ↓ | ↓ | 50 | 110 | 5.5 | ↓ | 22.0 |
| 3 | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ○ | ↓ | 3.0 | ↓ | ↓ | ↓ | 55 | 110 | 5.8 | ↓ | 25.2 |
| 4 | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ○ | ↓ | 6.0 | ↓ | ↓ | ↓ | 55 | 110 | 6.0 | ↓ | 28.5 |
| 5 | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ○ | ↓ | 10.0 | ↓ | ↓ | ↓ | 60 | 110 | 6.0 | ↓ | 30.3 |
| 6 | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ○ | シリカ (触媒 R-805) | 1.0 | ↓ | ↓ | ↓ | 50 | 100 | 6.0 | ↓ | 15.3 |
| 7 | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ○ | チタン (触媒 MT-500B) | 1.0 | ↓ | ↓ | ↓ | 50 | 100 | 5.4 | ↓ | 20.7 |
| 8 | PEO | 8500 | TDI | PG | 0.90 | ○ | 酸化亜鉛 (触媒 FINEX-25) | 3.0 | 10.0 | 150 | ↓ | 45 | 100 | 5.3 | ↓ | 18.7 |
| 9 | ↓ | 10万 | HDI | 1.9 NDO | 1.3 | ○ | 酸化マグネシウム (和光純薬工業) | 1.0 | 5.0 | 100 | ↓ | 45 | 100 | 5.2 | ↓ | 15.7 |
| 10 | PEO/ PPO | 1.1万/ 0.4万 | MDI | EG | 0.95 | ○ | シリカ (触媒 フライジン-AT32) | 2.0 | 10.0 | 150 | ↓ | 50 | 110 | 5.4 | ↓ | 20.2 |
| 11 | PBO | 0.5万 | MDI | 1.4 BDO | 0.95 | ○ | チタン (触媒 MT-500B) | 4.0 | 3.0 | 200 | ↓ | 50 | 100 | 5.9 | ↓ | 18.2 |
| 12 | PEO | 2万 | MDI | 1.4 BDO | 0.95 | ○ | シリカ (触媒 トリ-AP) | 1.0 | 5.0 | 100 | 1M LiBF ₄ /BL | 50 | 100 | 5.1 | ↓ | 19.8 |
| 13 | PEO | 2万 | MDI | 1.4 BDO | 0.95 | ○ | シリカ (触媒 トリ-AP) | 1.0 | 5.0 | 100 | 1M LiPF ₆ /PC | 50 | 100 | 5.0 | ↓ | 18.8 |

| 試料 | ポリマーの種類 | 分子量 | イソシアネート化合物 | イソシアネート | R値 NCO/OH | 無機酸化物 (種類) | 無機酸化物 (含水率) | 添加量 | 照射条件 線量 (%) | 線量 (KGy) | 電解質 溶液 | フィルムの厚さ (μm) | イオン伝導率 μS/cm ⁻¹ (室温) | ゲル強度 (x10 ⁵ dyn/cm ²) 照射前 照射後 |
|----|---------|-----|------------|------------|--------------|---------------|------------------|-----|-------------------|-------------|------------------------|-----------------|---------------------------------------|--|
| 1 | PEO | 2万 | MDI | 1,4 BDO | 0.95 | | 無添加 | 0 | 5.0 | 100 | LiClO ₄ /PC | 50 | 100 | 2.1 溶解 10.6 |
| 2 | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ○ | シリカ (触媒トランSP) | 1.0 | 21.0 | ↓ | ↓ | 40 | 溶解 | 溶解 ↓ 溶解 |

【0076】

【発明の効果】本発明によって得られるゲル状電解質は、良好なイオン伝導率を示すのみならず、電子線照射により架橋密度が高くなるため機械的強度に優れてい10
る。そのため、無機酸化物を含むにもかかわらず薄膜化が可能で、電解質に用いた場合、電池および電気化学用*

*材料の更なる薄型化を達成できる。特に、リチウム電池のゲル状電解質に用いた場合は、小型であるにもかかわらず、高電圧、大電気容量、平坦な放電特性、良好な低温特性を有し、広い温度範囲で使用できる薄型のリチウム電池が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 明石 寛之
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72)発明者 竹森 信一
兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社第2研究所内
(72)発明者 世界 孝二
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 小澤 仁
兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社第2研究所内
(72)発明者 中島 薫
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72)発明者 辛島 修一
兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社第2研究所内